

На правах рукописи

**Алакшин Егор Михайлович**

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ  
 $\text{PrF}_3$  И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань – 2013

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера  
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Тагиров Мурат Салихович**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
академик РАН, главный научный  
сотрудник Института физических  
проблем им. П.Л. Капицы РАН  
**Дмитриев Владимир Владимирович**

доктор физико-математических наук,  
профессор, заведующий кафедрой физики  
твёрдого тела Института физики КФУ  
**Тагиров Ленар Рафгатович**

**Ведущая организация:** Казанский физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Защита состоится «20» июня 2013 г. в 14 час. 40 мин. на заседании  
диссертационного совета Д.212.081.15 при Казанском (Приволжском)  
федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.  
16а, ауд. 110

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке имени Н.И. Лобачевского  
Казанского (Приволжского) федерального университета

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета:

д.ф.-м.н., профессор



Еремин М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Трифториды редких земель (РЗ), а также диамагнитные трифториды, допированные парамагнитными примесями РЗ, в течение длительного времени привлекают внимание исследователей по ряду причин: 1) в лазерной технике трифториды лантаноидов  $\text{LnF}_3$ , допированные ионами  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), могут использоваться в качестве активных сред [1–3]; 2) исследованию магнитных и магнито-оптических свойств  $\text{PrF}_3$  были посвящены работы [4–6]; 3) возможность использования  $\text{PrF}_3$  как вещества для мазеров обсуждалась в работе [6].

Диэлектрический ван-флековский парамагнетик  $\text{PrF}_3$  вызывает в последние годы большой интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения как материал для динамической поляризации ядерных спинов  $^3\text{He}$  [7]. Поляризованная система ядерных спинов газообразного  $^3\text{He}$  находит широкое применение в медицине [8,9] для ЯМР томографии легких. Методы получения спин-поляризованного  $^3\text{He}$  требуют очень низких температур (порядка мК) и высоких магнитных полей (метод «грубой силы») [10,11]. Также для создания неравновесной заселенности ядерных спиновых подуровней благородных газов широко используют оптическую накачку [12,13]. Таким образом удастся достичь степени поляризации газа до 30%, что соответствует коэффициенту усиления  $10^4$ – $10^5$  для магнитных полей, применяемых в ЯМР. Более доступным методом достижения спин-поляризованного состояния можно считать метод динамической поляризации ядер [14].

Предположение об использовании диэлектрических ван-флековских парамагнетиков для динамической поляризации ядер жидкого  $^3\text{He}$  было высказано М.С. Тагировым и Д.А. Таюрским в работе [9]. При определенной ориентации диэлектрического кристалла благодаря анизотропии тензора эффективного гиромангнитного отношения ядра ван-флековского иона

(в случае ядер  $^{141}\text{Pr}$   $\gamma_x/2\pi=3,322$  кГц/Э,  $\gamma_y/2\pi=3,242$  кГц/Э,  $\gamma_z/2\pi=10,035$  кГц/Э), частоты переходов совпадут с  $^3\text{He}$  ( $|\gamma/2\pi|=3,243$  кГц/Э), что может привести к кросс-релаксационной передаче намагниченности между ними. Впервые подобная резонансная магнитная связь была обнаружена в Казанском Университете в 1984 году [15] между  $^3\text{He}$  и ядрами  $^{169}\text{Tm}$  ван-флековского парамагнетика этилсульфата тулия TmES.

Позже, в системе “ $^{141}\text{Pr} - ^3\text{He}$ ” был обнаружен эффект кросс-релаксации между ядерными спинами  $^{141}\text{Pr}$  и  $^3\text{He}$  [16,17] на ларморовской частоте  $^3\text{He}$  6,63 МГц, при этом использовался порошок  $\text{PrF}_3$  с размером частиц 10–45 мкм. Переход от микронных порошков  $\text{PrF}_3$  к наноразмерным, возможно, позволит получить высокосвязанную спиновую систему “ $^{141}\text{Pr} - ^3\text{He}$ ” и повысить эффективность ядерно-ядерной кросс-релаксации.

На основе вышесказанного можно заключить, что синтез наноразмерного кристаллического порошка  $\text{PrF}_3$  и исследование его магнитных свойств, несомненно, является актуальной задачей современной экспериментальной физики.

**Целью** настоящей работы является синтез наноразмерных кристаллических порошков  $\text{PrF}_3$ , исследование их магнитных свойств, а также исследование спиновой кинетики  $^3\text{He}$  в контакте с синтезированными образцами.

#### **Научная новизна работы:**

1. Был модернизирован метод синтеза наноразмерных образцов  $\text{PrF}_3$  и  $\text{LaF}_3$ , путем варьирования времени микроволнового облучения;
2. Впервые методом ядерного псевдоквадрупольного резонанса (ЯПКР) были исследованы наноразмерные кристаллические порошки ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$ ;
3. Впервые исследованы магнитные свойства наноразмерных кристаллических порошков  $\text{PrF}_3$  методами ядерного магнитного резонанса;

4. Впервые исследована спиновая кинетика  $^3\text{He}$  в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками  $\text{PrF}_3$ , предложена модель ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$ .

### **Практическая ценность работы**

В результате исследований решены важные физические аспекты образования фуллереноподобных наночастиц фторидов редких земель. Установленные экспериментальные закономерности позволяют синтезировать нанообъекты с заданными свойствами. В то же время, экспериментальные исследования спиновой кинетики сильно-коррелированной системы  $^{141}\text{Pr}$  и  $^3\text{He}$  дают надежду на успешную реализацию нового метода получения поляризованного  $^3\text{He}$  сравнительно простым способом.

### **Автор защищает:**

- 1) Результаты экспериментальных исследований наноразмерных кристаллических порошков  $\text{PrF}_3$  методами ЯМР и ЯПҚР. Установлено, что при переходе от микроразмерного порошка к наноразмерному ЯМР и ЯПҚР спектры  $^{141}\text{Pr}$  значительно уширяются;
- 2) Результаты экспериментальных исследований наноразмерных кристаллических порошков  $\text{PrF}_3$  методами ЯМР криопорометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено наличие нанокластеров воды (1–2,3 нм) в синтезированных наноразмерных порошках. Предложен механизм образования данных кластеров;
- 3) Методами ЯМР, ЯПҚР и электронной микроскопии высокого разрешения экспериментально установлена реструктуризация наноразмерных образцов. С увеличением времени гидротермальной реакции количество дефектов в кристаллической решетке уменьшается, что в свою очередь приводит к увеличению времен ядерной магнитной релаксации и сужению спектров ЯМР;

- 4) Результаты экспериментальных исследований спиновой кинетики адсорбированного, газообразного и жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$  и его диамагнитного аналога  $\text{LaF}_3$  при температуре 1,5 К методами ЯМР. Обнаружена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  с размерами частиц образцов;
- 5) Модель ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками  $\text{PrF}_3$ . Экспериментально установлено наличие двух каналов магнитной релаксации ядер  $^3\text{He}$ . Первый – релаксация намагниченности ядер свободного  $^3\text{He}$  (жидкого и газообразного) осуществляется через адсорбированный слой  $^3\text{He}$ . Второй канал релаксации  $^3\text{He}$  за счет движения  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц неориентированного образца ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$ ;
- 6) Экспериментальное обнаружение в системе  $^3\text{He}$  – наноразмерный кристаллический порошок  $\text{PrF}_3$  эффекта кросс-релаксации между ядерными спин-системами  $^3\text{He}$  и  $^{141}\text{Pr}$ .

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались на различных международных, всероссийских, региональных конференциях, а также на итоговых конференциях Казанского (Приволжского) федерального университета: International Symposium on Quantum Fluids and Solids «QFS2010» (Grenoble, France, 2010), International Conference «Resonances in Condensed Matter» (Казань, 2011), International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application» (Казань, 2009, 2010, 2011, 2012), Нанотех (Казань, 2009), Магнитный резонанс и его приложения (Санкт-Петербург, 2011), XXXI Собрание по физике низких температур (Санкт-Петербург, 2012), The 26th International Conference on Low Temperature Physics (Beijing, China, 2011), на итоговых научных

конференциях Казанского (Приволжского) федерального университета (Казань, 2011, 2012).

### **Публикации**

Основное содержание работы отражено в 6 статьях (в том числе, в 5 [A1–A5] статьях в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК) и 11 трудах научных конференций [B1–B11].

### **Личный вклад автора**

Все представленные в данной диссертации экспериментальные данные были получены автором в НИЛ МРС и КЭ им. С.А. Альтшулера Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета; Институте органической и физической химии им.А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Непосредственно автором были синтезированы наноразмерные образцы  $\text{PrF}_3$  и  $\text{LaF}_3$ , проведены все экспериментальные измерения ядерной магнитной релаксации  $^{19}\text{F}$  и  $^{141}\text{Pr}$  в синтезированных порошках и  $^3\text{He}$  в контакте с ними.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения изложена на 104 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 9 таблиц. Список используемой литературы содержит 102 наименования.

В **первой главе** приведены обзоры работ по синтезу наноразмерных образцов фторидов редких земель; ван-флековскому парамагнетику  $\text{PrF}_3$ ; по исследованиям релаксации  $^3\text{He}$  в различных пористых средах и магнитных связях  $^3\text{He}$  с ядерными и электронными спинами твердых тел, а также динамической поляризации ядер  $^3\text{He}$ .

Во **второй главе** описан принцип действия импульсного ЯМР спектрометра и цифровая часть, созданная автором; описан синтез пяти образцов наноразмерных кристаллических порошков  $\text{PrF}_3$  с различными распределениями частиц образца по размеру и трех образцов  $\text{LaF}_3$ ;

осуществлен контроль синтезированных образцов с помощью рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Импульсный генератор и АЦП ЯМР спектрометра, выполненные в виде платы PCI, подключаемых к шине персонального компьютера. Для управления ими была написана программа в среде LabVIEW. С помощью данной программы можно создавать необходимые последовательности импульсов, менять длительности импульсов, задержку между ними, создавать серии импульсов. Основной особенностью ЯМР спектрометра является программная реализация квадратурного детектирования сигнала ЯМР. Более подробное описание импульсного ЯМР спектрометра и его цифровой части приведено в тексте диссертации.

Синтез наноразмерных кристаллических порошков осуществлялся методом осаждения из коллоидного раствора. Этапы синтеза образцов  $\text{PrF}_3$ :

- 1) Бралась навеска порошка  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  в количестве 1,24 г;
- 2) Подготавливался 10% раствор азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) в количестве 80 мл;
- 3) В 10% раствор кислоты засыпался порошок  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и перемешивался до получения прозрачного раствора;
- 4) Полученный раствор фильтровался при помощи фильтровальной бумаги, чтобы нерастворенный порошок  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  исключить из раствора;
- 5) В отфильтрованный раствор добавлялся  $\text{NaF}$  в количестве 0,95 г при быстром перемешивании;
- 6) Осуществлялась регулировка кислотности аммиаком  $\text{Ph}$  (4,0–5,0);
- 7) Добавлялась дистиллированная вода до 150 мл объема и производилось перемешивание раствора в течение 20 минут;
- 8) Раствор помещался в СВЧ печь ( $\nu = 2,45$  ГГц, 650 W на 70% от мощности) на N минут (Таблица 1);
- 9) Производилось центрифугирование раствора и промывка дистиллированной водой;



10) Осуществлялась сушка на плоской поверхности, после чего образец был помещен в пробирку.

По данной технологии было синтезировано 5 образцов  $\text{PrF}_3$ , отличие которых состояло во времени гидротермальной обработки (Таблица 1).

Таблица 1. Синтезированные образцы  $\text{PrF}_3$  с различным временем гидротермальной обработки.

Образец $\text{PrF}_3$ , №	1	2	3	4	5
Время гидротермальной обработки, минут	0	20	40	60	420

По аналогичной технологии было синтезировано три образца  $\text{LaF}_3$  с различным временем гидротермальной обработки (Таблица 2). В реакциях оксид  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  был заменен на оксид  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2. Синтезированные образцы  $\text{LaF}_3$  с различным временем гидротермальной обработки.

Образец $\text{LaF}_3$ , №	6	7	8
Время гидротермальной обработки, минут	0	20	420

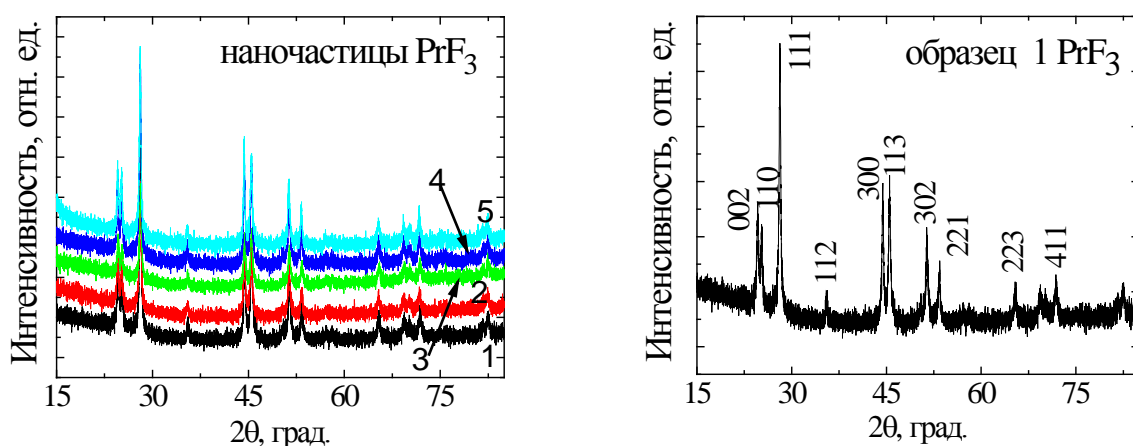


Рисунок 1 – Рентгеноструктурный анализ образцов (№1–№5).

Был осуществлен рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов, в результате которого образцы были отнесены к  $\text{PrF}_3$  и  $\text{LaF}_3$  соответственно. Исходя из ширины пиков рентгенограмм, сделан вывод о высокой степени кристалличности синтезированных образцов.

Синтезированные образцы были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (Рисунок 2). Получено распределение частиц по размерам синтезированных образцов (Таблица 3).

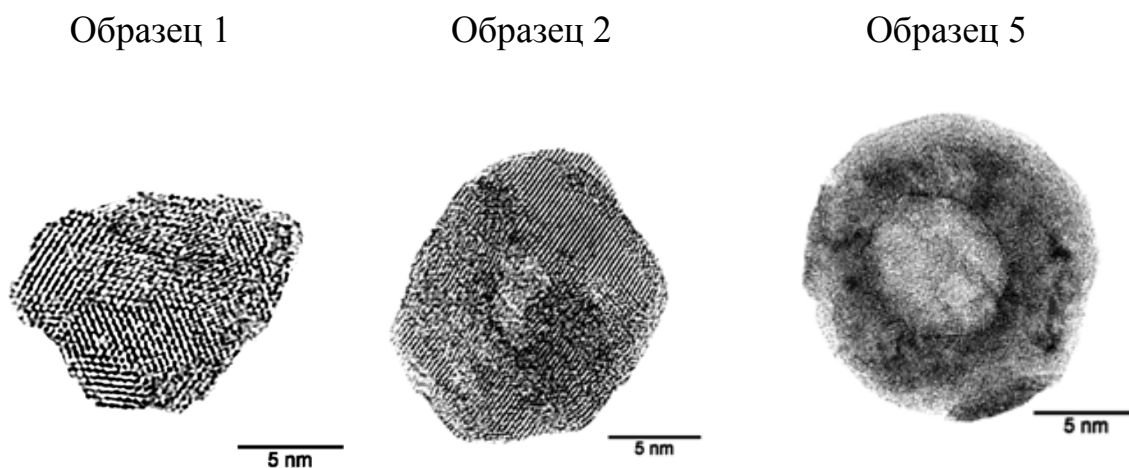


Рисунок 2 – Характерные фотографии нанопорошков  $\text{PrF}_3$  (Образцы 1,2,5), полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения.

Таблица 3. Средний размер наночастиц образцов  $\text{PrF}_3$  в зависимости от времени гидротермальной реакции.

Время гидротермальной реакции, мин	0	20	40	60	420
диаметр, нм	$21 \pm 9$	$31 \pm 10$	$27 \pm 10$	$37 \pm 10$	$34 \pm 13$

Из анализа полученных распределений видно наличие слабой корреляции среднего размера частиц образцов со временем гидротермальной обработки микроволновым излучением. Также при детальном рассмотрении частиц видно изменение структуры с увеличением времени гидротермальной обработки.

В третьей главе представлены результаты исследований ядерной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации  $^{141}\text{Pr}$  и  $^{19}\text{F}$  в наноразмерных кристаллических порошках  $\text{PrF}_3$ ; спектров ЯМР и ЯПКР в наноразмерных порошках  $\text{PrF}_3$  и приведены сравнения со спектрами микроразмерных порошков (45 мкм); синтезированных порошков методом ЯМР криопорометрии.

Зависимости времен релаксации продольной намагниченности ядер  $^{141}\text{Pr}$  и  $^{19}\text{F}$  в нанопорошках  $\text{PrF}_3$  от времени гидротермальной обработки представлены на рисунке 3.

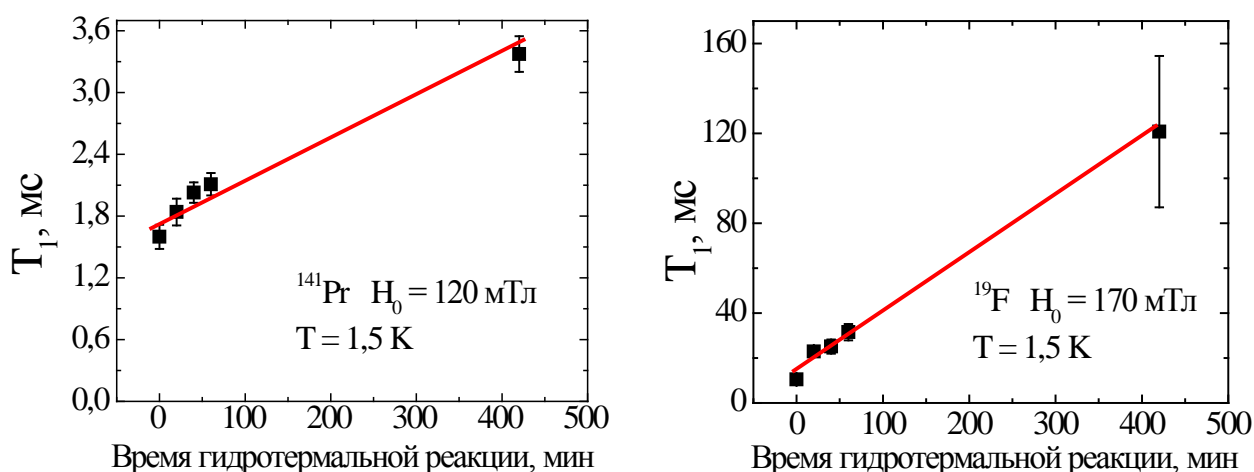


Рисунок 3 – Зависимости времен релаксации продольной намагниченности ядер  $^{141}\text{Pr}$  и  $^{19}\text{F}$  в нанопорошках  $\text{PrF}_3$  от времени гидротермальной обработки (образцы 1 – 5).

В результате проведенных экспериментов на пяти образцах обнаружено, что при увеличении времени гидротермальной обработки время ядерной спин-решеточной релаксации  $^{19}\text{F}$  и  $^{141}\text{Pr}$  существенно возрастает.

На рисунках 4,5 представлены спектры ЯМР и ЯПКР  $^{141}\text{Pr}$  для наноразмерных и микроразмерных кристаллических порошков  $\text{PrF}_3$ .

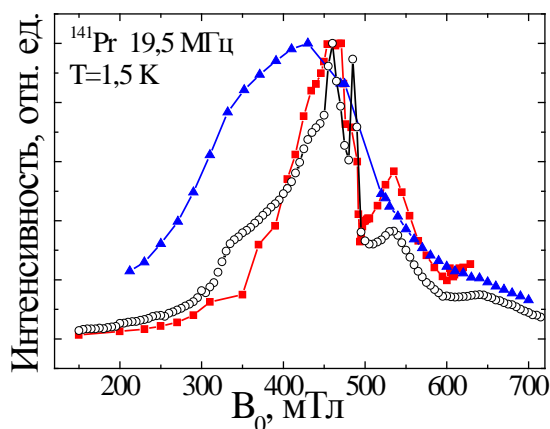


Рисунок 4 – Спектры ЯМР  $^{141}\text{Pr}$ , в порошках  $\text{PrF}_3$ ; ■ – в микроразмерном образце (45  $\mu\text{м}$ ), ▲ – в образце №2, ○ – в образце № 5 на частоте 19,5 МГц при температуре 1,5К.

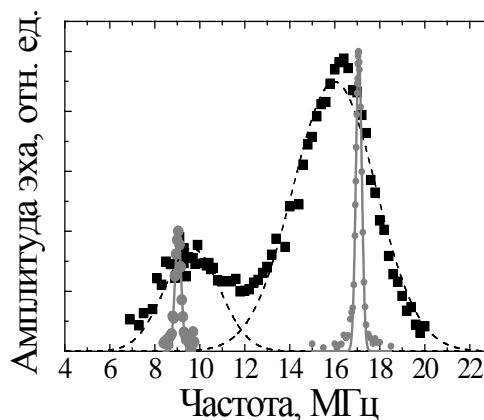


Рисунок 5 – Сравнение спектров псевдоквадрупольного резонанса ядер  $^{141}\text{Pr}$  порошков  $\text{PrF}_3$  разных размеров (● – микро (45 мкм) и ■ – нано (образец №2)).

Можно сделать вывод, что спектр наноразмерного образца №2 намного шире спектра микрометрового порошка. Однако, видно, что спектр образца №5 существенно уже спектра наноразмерного порошка образца №2 и схож со спектром микроразмерного образца. Отсюда можно сделать очень важный вывод, что при воздействии СВЧ излучения структура частиц меняется и частицы становятся более однородными.

Ядерная спин-решеточная релаксация  $^{141}\text{Pr}$  и  $^{19}\text{F}$  обеспечивается двумя процессами: релаксацией через редкоземельные примеси (предположительно  $\text{Gd}^{3+}$ ) и релаксацией обусловленной спиновой диффузией до поверхностных индуцированных парамагнитных центров и дефектов кристаллической решетки. Существенное удлинение времени спин-решеточной релаксации (рисунок 3) при переходе от 4-го образца к 5-му, при незначительном изменении их размеров, а также сужение ЯМР спектра 5-го образца (рисунок 4), возможно, говорит о "залечивании" дефектов кристаллической решетки при столь длительном времени гидротермальной обработки микроволновым излучением.

Для проверки гипотезы о наличие воды в полостях наночастиц  $\text{PrF}_3$  были зарегистрированы спектры  $^1\text{H}$  (500 МГц) на ЯМР спектрометре “AVANCE II-500” фирмы “Bruker”. На рисунке 6 представлена температурная зависимость спектров  $^1\text{H}$  ЯМР нанопорошка  $\text{PrF}_3$  (образец №2).

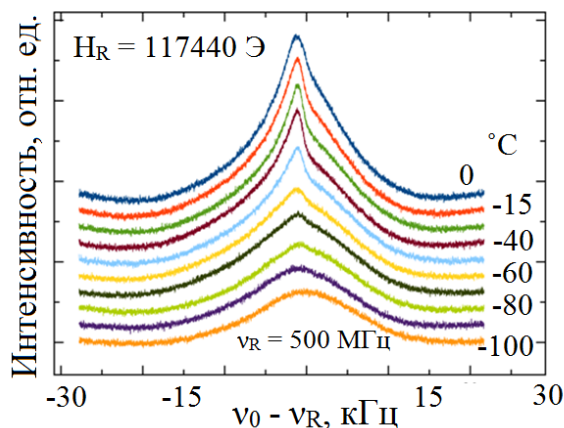


Рисунок 6 – Температурная зависимость спектров  $^1\text{H}$  ЯМР нанопорошка  $\text{PrF}_3$  (образец №2). Температуры 0,-15,-30,-40,-50,-60,-70,-80,-90,-100°C.

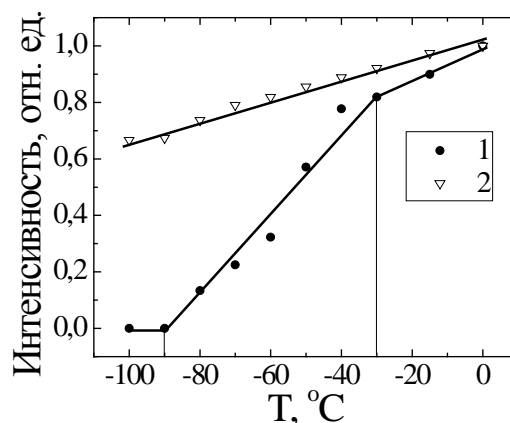


Рисунок 7 – Температурная зависимость интенсивностей для двух гауссовых линий.

В ЯМР спектре протонов присутствуют две линии (рисунок 6), которые могут быть отнесены к протонам молекул воды. Наличие двух линий можно объяснить тем, что вода находится во внутренних полостях наночастиц  $\text{PrF}_3$  (узкая линия – 1) и в связанном состоянии (широкая линия – 2). Из рисунка видно 7 замерзание воды во внутренних полостях наночастиц  $\text{PrF}_3$  происходит в диапазоне температур от -30°C до -90°C, что связано с наличием распределения полостей по размерам. Оценка размера по формуле  $\Delta T = \frac{K}{R-d}$  [18] дает радиус полости  $R = 1 - 2,3$  нм, что хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рисунок 2).

В **четвертой главе** представлены результаты исследований спиновой кинетики ядер  $^3\text{He}$  в контакте с синтезированными наноразмерными образцами  $\text{PrF}_3$  и  $\text{LaF}_3$ . Экспериментально установлены каналы релаксации  $^3\text{He}$  в синтезированных наноразмерных образцах  $\text{LaF}_3$  и  $\text{PrF}_3$ ; методом ЯМР в системе  $^3\text{He}$  – нанопорошок  $\text{PrF}_3$  обнаружен размерный эффект; методом ЯМР в системе  $^3\text{He}$  – нанопорошок  $\text{PrF}_3$  обнаружен эффект кросс релаксации  $^3\text{He}$ - $^{141}\text{Pr}$ .

Зависимость скорости релаксации ядер  $^3\text{He}$  в контакте с наноразмерным кристаллическим порошком  $\text{PrF}_3$  (образец 2) от величины магнитного поля и количества  $^3\text{He}$  в экспериментальной ячейке представлена на рисунке 8.

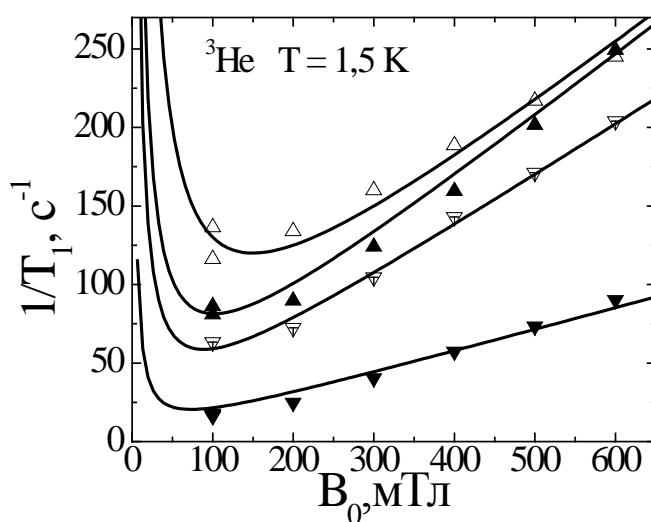


Рисунок 8 – Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системе " $\text{PrF}_3$  (образец №2) -  $^3\text{He}$  от магнитного поля и количества  $^3\text{He}$  в экспериментальной ячейке.  $\Delta$  – Адсорбированный  $^3\text{He}$  (10 см $^3$ );  $\blacktriangle$  – Адсорбированный  $^3\text{He}$  (10 см $^3$ ) + Газообразный  $^3\text{He}$  (10 см $^3$ );  $\nabla$  – Адсорбированный  $^3\text{He}$  (10 см $^3$ ) + Газообразный  $^3\text{He}$  (20 см $^3$ );  $\blacktriangledown$  – Жидкий  $^3\text{He}$ .

Для описания экспериментальных результатов предложена модель релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$ , согласно которой магнитная релаксация  $^3\text{He}$  одновременно осуществляется за счет двух каналов. Первый – релаксация намагниченности ядер свободного  $^3\text{He}$

(жидкого и газообразного) осуществляется через адсорбированный слой  $^3\text{He}$  [19,20]. Второй (высокополевой) канал релаксации  $^3\text{He}$  обусловлен движением  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц образца ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$  [21]. Полученные экспериментальные данные зависимости скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  аппроксимировались функцией вида  $\frac{1}{T_1} = \frac{\alpha}{B_0} + \beta \cdot B_0$ , где  $\alpha$  – коэффициент отвечающий за первый канал релаксации,  $\beta$  – за второй.

На рисунке 9 представлены экспериментальные данные скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах « $\text{PrF}_3$  – адсорбированный  $^3\text{He}$ » и « $\text{PrF}_3$  – жидкий  $^3\text{He}$ » в зависимости от магнитного поля для образцов №1 и №2 при температуре 1,5 К

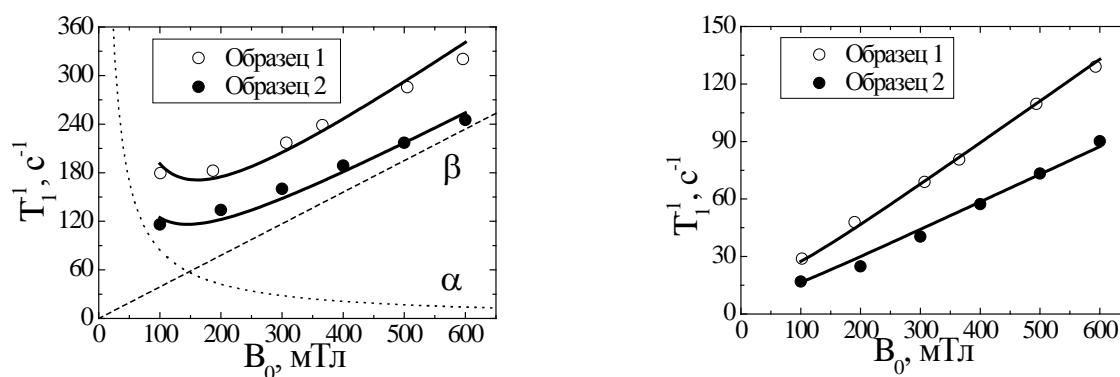


Рисунок 9 – Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах « $\text{PrF}_3$  – адсорбированный  $^3\text{He}$ » (слева) и « $\text{PrF}_3$  – жидкий  $^3\text{He}$ » (справа) от магнитного поля для образцов №1 (открытые символы) и №2 (закрытые символы) при температуре 1,5 К. Штриховая и пунктирная линии – разложение экспериментальных данных для образца №2 по механизмам релаксации.

Принимая во внимание, что размер частиц образца №1 в полтора раза меньше чем размер частиц образца №2, можно сделать вывод о наличии корреляции скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  с

размерами частиц образцов ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$  для высокополевого канала релаксации.

Высокополевым механизмом релаксации  $^3\text{He}$  в контакте с наноразмерными образцами  $\text{PrF}_3$  за счет классического диффузионного движения молекул  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле может быть проиллюстрирован следующей моделью (рисунок 10).

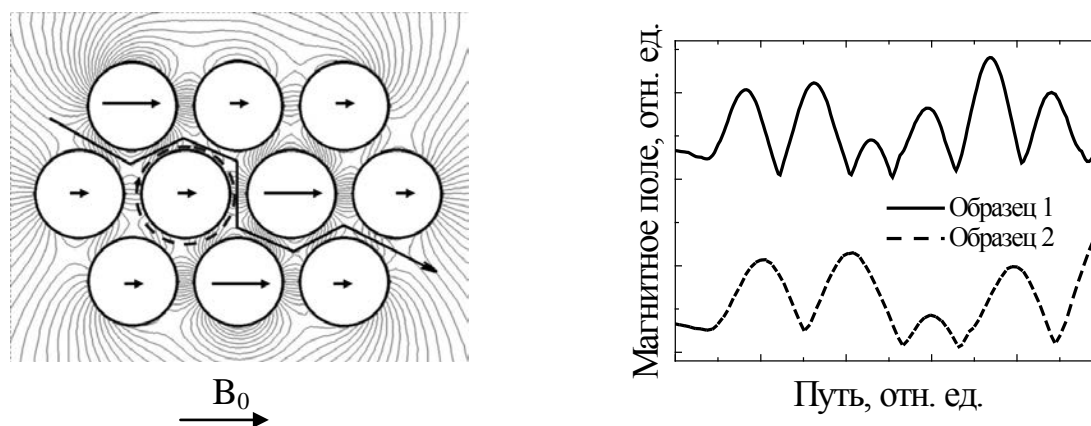


Рисунок 10 – Результаты компьютерных расчетов в программе FEMM упрощенной двумерной модели классического диффузионного движения молекул  $^3\text{He}$  в пространстве между частицами (сплошная линия) наноразмерного неориентированного порошка  $\text{PrF}_3$  и по поверхности частицы в адсорбированном слое (пунктирная линия). Стрелками показаны локальные магнитные моменты каждой частицы неориентированного ван-флековского образца, находящегося во внешнем магнитном поле. Расчеты магнитных полей в пространстве между частицами представлены на рисунке силовыми линиями. Флуктуации магнитного поля при движении в пространстве между частицами для образцов №1 и №2 представлены справа.

Исследуемые образцы являются ван-флековским парамагнетиком, который имеет анизотропию тензора эффективного гироманнитного отношения ядра ван-флековского иона  $\text{Pr}^{3+}$ . При этом размер частиц составляет десятки нанометров и образцы не ориентированы во внешнем магнитном поле. Таким образом, каждая частица образца, находящаяся в магнитном поле, создает локальный макроскопический поляризационный магнитный момент, коллинеарный внешнему магнитному полю, и его величина зависит от ориентации наночастицы (тензора гироманнитного



отношения). Одноатомная молекула  $^3\text{He}$  ( $D = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), быстро движущаяся в пространстве между частицами, испытывает флуктуации магнитного поля. За время эксперимента молекула  $^3\text{He}$  перемещается в пространстве между сотнями частиц. Частота флуктуаций магнитного поля связана с размером частиц и скоростью движения молекул  $^3\text{He}$  между частицами. Амплитуда флуктуаций магнитного поля увеличивается с увеличением внешнего магнитного поля, соответственно скорость релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  также будет расти. При переходе от образца №1 к образцу №2 размер частиц, как уже отмечалось выше, увеличивается в полтора раза. Это в свою очередь означает, что частота флуктуаций магнитного поля при движении молекулы  $^3\text{He}$  уменьшается в полтора раза, что приводит к пропорциональному замедлению скорости ядерной спин-решеточной релаксации.

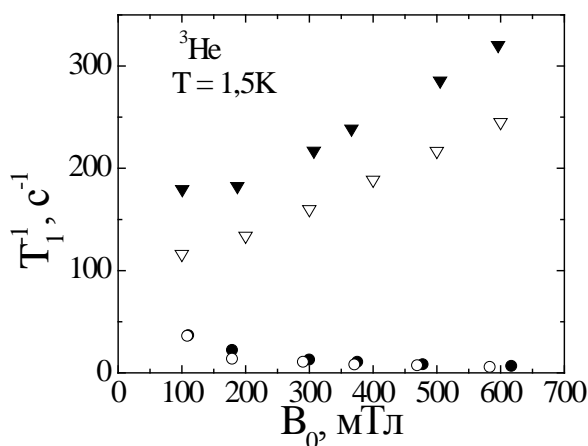


Рисунок 11 – Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах « $\text{LaF}_3$  – адсорбированный  $^3\text{He}$ » ( $\circ$  – символы) и « $\text{PrF}_3$  – адсорбированный  $^3\text{He}$ » ( $\blacktriangledown$  – символы) от магнитного поля для образцов №1 –  $\blacktriangledown$ , №2 –  $\nabla$ , №6 –  $\bullet$ , №7 –  $\circ$  при температуре 1,5 K.

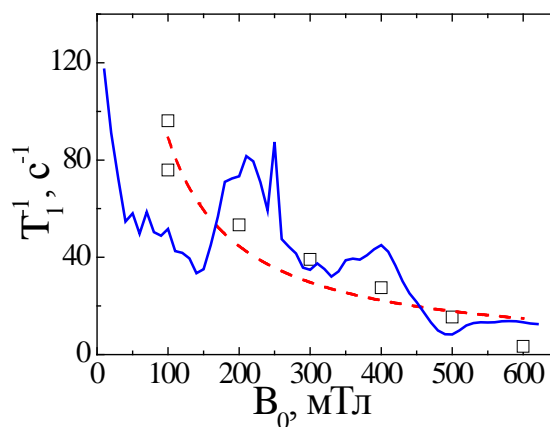


Рисунок 12 – Зависимость скорости релаксации продольной намагниченности ядер  $^3\text{He}$  в системах « $\text{PrF}_3$  – адсорбированный  $^3\text{He}$ » от поля с вычетом механизма релаксации в неоднородностях магнитного поля ( $\square$  – символы). Сплошная линия – интенсивность сигнала ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  частиц неориентированного порошка  $\text{PrF}_3$ . Пунктирная линия – поверхностный вклад в релаксацию –  $\alpha$ .

Для наноразмерных порошков  $\text{PrF}_3$  времена спин–решеточной релаксации для  $^{141}\text{Pr}$  сравнимы с временами спин–решеточной релаксации для  $^3\text{He}$ , и для механизма релаксации через поверхность наблюдаются времена спин–решеточной релаксации – десятки миллисекунд, хотя для  $\text{LaF}_3$  они составляют порядка сотен миллисекунд. Отсюда предполагается наличие еще одного механизма релаксации – кросс–релаксации. Таким образом: 
$$\frac{1}{T_1^{\text{PrF}_3}} = \frac{1}{T_1^{\text{Кауэн}}} + \frac{1}{T_1^{\text{Кросс}}} + \frac{1}{T_1^{\text{Фаткуллин}}}.$$

Также в пользу данного предположения выступает следующее: если из экспериментальных данных вычесть вклад за счет релаксации через неоднородности магнитного поля между частицами (рисунок 12), то видно, что при наложении расчета интенсивности сигнала ЯМР  $^{141}\text{Pr}$  частиц неориентированного порошка  $\text{PrF}_3$  на ларморовской частоте  $^3\text{He}$  в зависимости от приложенного внешнего магнитного поля на полученные данные, наблюдается корреляция между ними.

**В заключении** приводятся основные результаты работы:

- 1) Экспериментально установлено наличие двух каналов релаксации  $^3\text{He}$  в синтезированных наноразмерных образцах  $\text{PrF}_3$ . Первый – релаксация намагниченности ядер свободного  $^3\text{He}$  (жидкого и газообразного) осуществляется через адсорбированный слой  $^3\text{He}$ . Второй канал релаксации  $^3\text{He}$  за счет движения  $^3\text{He}$  в квазипериодическом магнитном поле, обусловленном анизотропией намагниченности отдельных частиц образца ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$ .
- 2) По анализам спектров ЯМР и ЯПҚР было установлено, что при переходе от микроразмерного порошка к наноразмерному спектры  $^{141}\text{Pr}$  значительно уширяются.
- 3) Методом ЯМР криопорометрии установлено наличие нанокластеров воды (1–2,3 нм) в синтезированных нанопорошках. Предложен механизм образования данных кластеров.

- 4) Исследована спиновая кинетика адсорбированного, газообразного и жидкого  $^3\text{He}$ , находящегося в контакте с наноразмерными кристаллическими порошками ван-флековского парамагнетика  $\text{PrF}_3$  и его диамагнитного аналога  $\text{LaF}_3$  при температуре 1,5 К методами ЯМР. Обнаружена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации  $^3\text{He}$  с размерами частиц образцов.
- 5) Методами ЯМР, ЯПКР и электронной микроскопии высокого разрешения экспериментально установлена реструктуризация наноразмерных образцов. С увеличением времени гидротермальной реакции количество дефектов в кристаллической решетке уменьшается, что в свою очередь приводит к увеличению времен релаксации и сужению спектров ЯМР.
- 6) Методом ЯМР в системе  $^3\text{He}$  – нанопорошок  $\text{PrF}_3$  обнаружен эффект кросс релаксации между ядерными спин-системами  $^3\text{He}$  и  $^{141}\text{Pr}$ .

#### **Публикации автора по теме диссертации**

Статьи в ведущих научных журналах, входящих в перечень ВАК:

- A1. Alakshin, E.M. The Hand-Made Pulse Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer with Digital Quadrature Detection for  $^3\text{He}$  Research at Low Temperatures [text] / E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, T.R. Safin, M.S. Tagirov // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal.– 2013.– V.15.– N.1.– 13104 (6 pp.).
- A2. Алакшин, Е.М. Размерный эффект в системе «наночастицы  $\text{PrF}_3$  -  $^3\text{He}$ » [текст] / Е.М. Алакшин, Р.Р. Газизулин, А.В. Клочков, С.Л. Кораблева, В.В. Кузьмин, А.М. Сабитова, Т.Р. Сафин, К.Р. Сафиуллин, М.С. Тагиров // Письма в ЖЭТФ.– 2013.– Т.97.– В.10.– С.651-654.
- A3. Alakshin, E. M. Experimental Proof of the Existence of Water Clusters in FullereneLike  $\text{PrF}_3$  Nanoparticles [text] / E.M. Alakshin, D.S. Blokhin, A.M. Sabitova, A.V. Klochkov, V.V. Klochkov, K. Kono, S.L. Korableva, M.S. Tagirov // JETP Letters.– 2012.– V.96.– N.3.– P.194-196.
- A4. Alakshin, E. M. Spin kinetics of He-3 in contact with synthesized  $\text{PrF}_3$  nanoparticles [text] / E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Egorov, A.V. Klochkov,

S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.S. Nizamutdinov, M.S. Tagirov, K. Kono, A. Nakao, and A.T. Gubaidullin // J. Low. Temp. Phys.– 2011.– V.162.– N.5/6.– P.645 - 652.

A5. Alakshin, E.M. Nuclear Pseudoquadrupole Resonance of  $^{141}\text{Pr}$  in Van Vleck Paramagnet  $\text{PrF}_3$  [text] / E.M. Alakshin, A.S. Aleksandrov, A.V. Egorov, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, and M.S. Tagirov // JETP Letters.– 2011.– V.–4.– N.3.– P.259-261.

Статьи в других научных журналах:

A6. Alakshin, E.M., Development of various methods for  $\text{PrF}_3$  nanoparticles synthesis [электронный ресурс] / E.M. Alakshin, B.M. Gabidullin, A.T. Gubaidullin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, M.A. Neklyudova, A.M. Sabitova, M.S. Tagirov // arXiv:condmat.–2011.–V.–1104.–P.0208. – <http://arxiv.org/abs/1104.0208>.

Тезисы докладов на научных конференциях:

B1. Alakshin, E.M. Synthesis of  $\text{PrF}_3$  nanoparticles for researching cross relaxation in contact with  $^3\text{He}$  [text] / E.M. Alakshin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, M.S. Tagirov // XII International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", Proceedings.– 2009.– P.215.–216.

B2. Алакшин, Е.М. Разработка технологии синтеза наноразмерных кристаллических порошков  $\text{PrF}_3$  [текст]/ Алакшин Е.М, Клочков А.В., Кораблева С.Л., Кузьмин В.В., Сафиуллин К.Р., Тагиров М.С. // "Материалы X Международной научной конференции "Нанотех 2009".– 2009 .– С.268-275.

B3. Tagirov, M.S. Low temperature magnetism of system " $^3\text{He}$ – $\text{PrF}_3$  nanoparticles" [text] / M.S. Tagirov, E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Egorov, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.S. Nizamutdinov, K. Kono, A. Nakao, A.T. Gubaidullin // XIII International Youth Scientific School "Actual

problems of magnetic resonance and its application", Proceedings.– 2010.– P.37-40.

B4. Tagirov, M.S. Spin kinetics of He-3 in contact with synthesized PrF<sub>3</sub> nanoparticles [text] / M.S. Tagirov, E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Egorov, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.S. Nizamutdinov, K. Kono, A. Nakao, and A.T. Gubaidullin // "QFS2010 International Symposium on Quantum Fluids and Solids" book of abstracts.– 2010.– P.152.

B5. Tagirov, M.S. Low temperature magnetism of PrF<sub>3</sub> single crystal, micro- and nanopowders [text] / M.S. Tagirov, E.M. Alakshin, A.S. Alexandrov, A.V. Egorov, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova // The 26th International Conference on Low Temperature Physics, Abstracts.– 2011.– P. 36.

B6. Алакшин, Е.М. ЯМР наноразмерных кристаллических порошков PrF<sub>3</sub> / А.М. Сабитова, Е.М. Алакшин, Р.Р. Газизулин, А.В. Клочков, С.Л. Кораблева, В.В. Кузьмин, М.С. Тагиров // 8-ая Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его приложения", Материалы конференции.– 2011.– С. 111-113.

B7. Alakshin, E.M. Synthesis of nanosized PrF<sub>3</sub> powders and their low temperature magnetism study [text] / E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.T. Gubaidullin, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, A.M. Sabitova, M.S. Tagirov // XIV International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", Proceedings.– 2011.– P.46-49.

B8. M. S. Tagirov, Magnetism of PrF<sub>3</sub> nanoparticles at low temperatures [text] / M. S. Tagirov., E. M. Alakshin, A. S. Alexandrov, A. V. Egorov, A.V. Klochkov, S. L. Korableva, A. M. Sabitova // Resonances in condensed matter devoted to the centenary of Prof. S.A. Altshuler, Book of abstracts.– 2011.– P. 34.

B9. Alakshin, E.M. NMR of <sup>141</sup>Pr, <sup>19</sup>F and <sup>3</sup>He of PrF<sub>3</sub> nanoparticles at low temperatures [text] / Alakshin E.M., Gazizulin R.R., Klochkov A.V., Korableva S.L., Kuzmin V.V., Sabitova A.M., Safin T.R., Safiullin K.R., Tagirov M.S. // XV

International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", Proceedings.– 2012.– P.199-201.

B10. Низкотемпературный магнетизм нанопорошков  $\text{PrF}_3$  / Е.М. Алакшин, Р.Р. Газизулин, А.М. Сабитова, А.В. Ключков, С.Л. Кораблева, В.В. Кузьмин, Т.Р. Сафин, М.С. Тагиров // XXXI Совещание по физике низких температур, Санкт-Петербург.–2012.– С.35.

B11. Klochkov, A.V. NMR of  $^3\text{He}$  in porous media [text] / Klochkov A.V., Alakshin E.M., Gazizulin R.R., Kuzmin V.V., Safiullin K.R., Tagirov M.S., Yudin A.N. // XV International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", Proceedings.– 2012.– P.38-40.

### **Цитированная литература**

1. Ehrlich, D. M. Jr. Optically pumped  $\text{Ce}:\text{LaF}_3$  laser at 286 nm [text] / Ehrlich D.M., J., Moulton P.F., and Osgood R. // Opt. Lett.– 1980.– V.5.– P.339.
2. Weber, M.J. The role of lanthanides optical materials [text] / Weber M.J. // Lawrence Berkeley National laboratory. – 1995.– P.23.
3. Lezama, A. Energy up-conversion in the visible to ultraviolet range in  $\text{LaF}_3:(\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+})$  [text] / Lezama A. // Phys. Rev. B.– 1986.– V.34.– P.8850-8856.
4. Xing, L. The quantitative analysis of magneto-optical properties in praseodymium trifluoride [text] / L. Xing, Ningao Zh., and Bin Yu. // J. Phys.: Condens. Matter.– 1994.– V.6.– P.453-460.
5. Rachford, F.J. Paramagnetic resonance and relaxation of  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{PrF}_3$  [text] / Rachford F.J., Huang C.Y. // Phys. Rev. B.– 1971.– V.3.– P.2121-2125.
6. Kirkpatrick, S.M. Nonequilibrium-phonon-stimulated energy transfer in  $\text{PrF}_3$  / Kirkpatrick S.M., Dennis W.M., Yen W.M. [text] // Phys. Rev. B.– 1994.– V.49.– P.189-192.

7. Тагиров, М.С. О возможности динамической поляризации ядер с использованием диэлектрических ван-флековских парамагнетиков [текст] / Тагиров М.С., Таюрский Д.А. // Письма в ЖЭТФ.– 1995.– Т.61.– С.652-655.
8. Moller, H.E. Signal dynamics in magnetic resonance imaging of the lung with hyperpolarized noble gases [text] / H.E.Moller, X.J.Chen, M.S.Chawla, B.Driehuys, L.W.Hedlund, and G.A.Johnson // J.Magn. Res. –1998. – .135. –133.
9. Nacher, P.J. Magnetic Resonance Imaging: From Spin Physics to Medical Diagnosis / Nacher, P.J. // Quantum Spaces. – Birkhauser Verlag Basel.– 2007.
10. Chapellier, M. Spin Polarization of Liquid  $^3\text{He}$  by Rapid Melting of Polarized Solid / M.Chapellier, G.Frossati, F.B.Rasmussen // Phys.Rev.Lett. – 1979. – V.42. – P.904.
11. Frossati, G. Polarization of  $^3\text{He}$ ,  $\text{D}_2$  and (eventually)  $^{129}\text{Xe}$  Using Low Temperatures and High Magnetic Fields [text] / G. Frossati // JLTP. – 1998. – V.111. – P.521-532.
12. Happer, W. Polarization of the nuclear spins of noble-gas atoms by spin exchange with optically pumped alkali-metal atoms [text] / W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W. A. van Wijngaarden, X. Zeng // Phys. Rev. A. – 1984. – V.29. – P.3092-3110.
13. Gentile, T. R. Demonstration of a compact compressor for application of metastability-exchange optical pumping of  $^3\text{He}$  to human lung imaging [text] / T. R. Gentile, G. L. Jones, A. K. Thompson, R. R. Rizi, D. A. Roberts, I. E. Dimitrov, R. Reddy, D. A. Lipson, W. Gefter, M. D. Schnall, J. S. Leigh // Magn. Reson. Med. – 2000. – V.43. – I.2. – P.290-294.
14. Abragam, A. / A. Abragam and M.Goldman // Rep. Prog. Phys – 1978. – 41. – 395.
15. Егоров, А.В. Обнаружение прямой магнитной связи ядер жидкого  $^3\text{He}$  с ядрами  $^{169}\text{Tm}$  в кристалле этилсульфата тулия [текст] / Егоров А.В., Аухадеев Ф.Л., Тагиров М.С., Теплов М.А. // Письма в ЖЭТФ.– 1984.– Т.39.– С.480-482.

16. Егоров, А.В. Обнаружение магнитной связи ядер жидкого  $^3\text{He}$  с ядрами кристаллического порошка  $\text{PrF}_3$  [текст] / А.В. Егоров., Д.С. Ирисов, А.В. Ключков, А.В. Савинков, К.Р. Сафиуллин, М.С. Тагиров, Д.А. Таюрский, А.Н. Юдин // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т.86. – Н.6. – С.475-478.
17. Egorov, A.V. The Study of the System “Van Vleck Paramagnet  $\text{PrF}_3$  - Helium-3” [text] / A.V. Egorov., D.S. Irisov, A.V. Klochkov, K. Kono, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii, A.N. Yudin // J. Phys.: Conf. Series. 2009. – V.150. – P.032019.
18. Beau, J. Studies of nano-structured liquids in confined geometries and at surfaces [text] / J. Beau W. Webber Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. –2010. – V. 56. – N.1. – P.78-93.
19. Cowan, B.P. Nuclear magnetic relaxation in adsorbed helium-3 monolayers and other two-dimensional systems [text]/ B.P. Cowan// J. Phys. C – 1980 – V.13 – P.4575-4599.
20. Cowan, B.P. Anomalous nuclear spin relaxation of adsorbed helium-3 [text] / B.P. Cowan// J. Low Temp. Phys. – 1983 – V.50 – P.132-145.
21. Фаткуллин, Н.Ф. Спиновая релаксация и диффузное затухание амплитуды спинового эха частицы, двигающейся в случайном гауссовом поле [текст] / Фаткуллин Н.Ф. // ЖЭТФ. –1992. – Т.101 – С.1561.